

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

第2917331号

(45)発行日 平成11年(1999)7月12日

(24)登録日 平成11年(1999)4月23日

(51)Int.Cl.⁶
C 08 J 9/00
// C 08 L 23:10

識別記号
CES

F I
C 08 J 9/00

CESA

請求項の数4(全6頁)

(21)出願番号 特願平1-304999
(22)出願日 平成1年(1989)11月24日
(65)公開番号 特開平3-166234
(43)公開日 平成3年(1991)7月18日
審査請求日 平成8年(1996)9月17日

(73)特許権者 99999999
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(72)発明者 朝倉 正芳
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ
株式会社滋賀事業場内
(72)発明者 田中 茂
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ
株式会社滋賀事業場内
(72)発明者 竹内 雅則
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ
株式会社滋賀事業場内

審査官 増山 剛

最終頁に続く

(54)【発明の名称】白色不透明化ポリオレフィンフィルム

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】結晶性ポリプロピレン96.9~82重量%と該結晶性ポリプロピレンに非相溶性であり、溶融結晶化温度が140°C以上である熱可塑性樹脂3~15重量%と平均粒子径0.02~3.0μmの粒子0.1~3.0重量%とからなり、フィルム厚みが30μmにおける光学濃度が0.4以上で、かつフィルム面内の光学濃度差が0.15以下、該フィルム表面の光沢度が50%以上であることを特徴とする白色不透明化ポリオレフィンフィルム。

【請求項2】結晶性ポリプロピレンに非相溶性な熱可塑性樹脂が、融解温度が230°C以上、Mw/Mnが6以下のポリ-4-メチルペンタナー1であることを特徴とする請求項(1)に記載の白色不透明化ポリオレフィンフィルム。

【請求項3】結晶性ポリプロピレンがβ晶核剤を含有す

2

ることを特徴とする請求項(1)又は(2)に記載の白色不透明化ポリオレフィンフィルム。

【請求項4】結晶性ポリプロピレンがβ晶核剤を含有し、かつ結晶性ポリプロピレンに非相溶性な熱可塑性樹脂がポリブチレンテレフタレートであることを特徴とする請求項(1)に記載の白色不透明化ポリオレフィンフィルム。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

10 本発明は、白色不透明化ポリオレフィンフィルムに関するものであり、特に隠蔽性に優れた白色不透明化ポリオレフィンフィルムに関する。

【従来技術】

従来、不透明化ポリオレフィンフィルムの構成としては、炭酸カルシウム等の無機フィラーあるいはポリアミ

ド、ポリエチレンテレフタレート、ポリオキシメチレン等の非相溶性樹脂をブレンドし、延伸し、形成されたボイドの光散乱により、不透明化するものである（特開昭61-157547号、特公昭60-37793号等）。

またポリプロピレン固有の結晶変態を利用し、ボイドを生成する技術も公開されている（特公昭55-40411号）。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、非相溶性成分としてポリアミド、ポリエステル、あるいは無機フィラーを大量に添加し、白色化フィルムとした場合、ボイドの体積が大きいためか、フィルムの表面が粗面化したり、フィルム表面がデラミネーションしやすく、さらには、非相溶性ポリマーの凝集エネルギーの違いから生じるフィルム面内の光学濃度差が生じやすいという欠点がある。また、ポリプロピレンの結晶変態を利用する方法では、隠蔽性が不十分であったり、製膜条件の制御が難しく、隠蔽度のむらが生じやすい等の問題点があった。

本発明は、かかる問題点を解決し、フィルム表面がデラミネーションしにくく、隠蔽度が高くかつそのむらのない白色不透明化ポリオレフィンフィルムを得ることを目的とする。

[課題を解決するための手段]

本発明は、結晶性ポリプロピレン96.9~82重量%と該結晶性ポリプロピレンに非相溶性であり、溶融結晶化温度が140°C以上である熱可塑性樹脂3~15重量%と平均粒子径0.02~3.0 μmの粒子0.1~3.0重量%とからなり、フィルム厚みが30 μmにおける光学濃度が0.4以上で、かつフィルム面内の光学濃度差が0.15以下、該フィルム表面の光沢度が50%以上であることを特徴とする白色不透明化ポリオレフィンフィルムとするものである。

本発明のポリプロピレン（以下PPと略称する）は、結晶性ポリプロピレンの範疇に入るものであって、プロピレンモノマー単位以外のα-オレフィン（エチレン、ブテン、ヘキセン等、）モノマーを含有することが許されるが、該PPの5モル%以下としておくことが不透明性を良好とする上で好ましい。

また、該PP樹脂は、極限粘度（[η]）が1.4~2.3dL/g、アイソタックチックインデックス（II）が96%以上、メルトフローインデックス（MFI）が、1.0~10g/10分の範囲がフィルムの機械特性等の諸物性、および不透明化の均一性が良好となるので好ましい。

該PPには、本発明の目的を効果的に達成するために特定の結晶核剤を添加したものが好ましく、その中でもβ晶を選択的に生じさせる結晶核剤が、フィルムの隠蔽性、光沢性に優れるので好ましい。具体的な結晶核剤として、安息香酸ナトリウム、1、2-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、コハク酸マグネシウムなどのカルボン酸のアルカリまたはアルカリ土類金属塩類、ベンゼン

スルホン酸ナトリウムなどの芳香族スルホン酸系化合物類、フタロシアニンブルーなどのフタロシアニン類あるいはキナクリドン類などがあげられる。特にキナクリドン類、キナクリドンキノン類が好ましい。

このようなβ晶核剤の含有量としては、本発明のフィルム中に 1×10^{-6} ~ 1×10^{-4} 重量%であると隠蔽性が良好でかつ添加剤による着色の問題が無くなるので好ましい。

本発明の結晶性ポリプロピレンに非相溶性な熱可塑性樹脂（以下、単に非相溶性樹脂と略称する）の溶融結晶化温度は140°C以上であることが必要であり、好ましくは150~230°Cである。溶融結晶化温度が140°Cより低い場合は、非相溶性樹脂による隠蔽性の発現が困難となるので好ましくない。

非相溶性樹脂として、具体的には、ポリ-4-メチルペンテン1、ポリ-3-メチルブテン1、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド等が挙げられる。この中でも、ポリ-4-メチルペンテン1（以下PMPと略称する）、ポリエチレンテレフタレートがPPとの分散性が良く、化学的安定性にすぐれるので好ましい。より好ましくはPMPである。

本発明のPMPは4-メチルペンテン1の単独重合体が好ましいが、共重合体成分としてエチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、デセン等の他のモノマーが5モル%以下共重合された共重合体であっても良い。また、PMPの融解温度は好ましくは230°C以上、より好ましくは235°C以上である。融解温度がこの値未満ではフィルムの隠蔽性が不十分となりやすいので好ましくない。また、本発明のPMPのMw/Mnは6以下であることが好ましい。Mw/Mnが6を越える場合は隠蔽性が不十分となりやすいので好ましくない。

また、該PMPの特性として、溶融結晶化温度が200°C以上、メルトフローインデックスが1.0~80g/10分が、分散性、隠蔽性がよくなる方向であり好ましい。

また、本発明の非相溶性な熱可塑性樹脂としてのポリブチレンテレフタレート（以下、PBPと略称することがある）は、その単独重合体、あるいはイソフタル酸等の他のエステル形成が可能なモノマーが5モル%以下共重合された共重合体である。

本発明のフィルムに含まれる非相溶性樹脂の含有量は3~15重量%、好ましくは5~12重量%である。非相溶性樹脂の含有量が本発明の範囲未満では、隠蔽性が劣り、本発明の目的とするものを得るのが困難となり好ましくない。また、この範囲を越えると、本発明のフィルムの表面光沢が低下する方向にあり、また表面層がデラミネーションが起こりやすくなり、印刷、ラミネート等の加工後において層間剥離の原因となるので好ましくない。

本発明のフィルム中に含まれる粒子は、平均粒子径が0.02~3.0 μm、好ましくは0.05~1.5 μm、より好まし

くは0.1~0.9 μmである。また粒子の含有量は0.1~3.0重量%、好ましくは0.5~2.0重量%である。PPと非相溶性樹脂の混合フィルムにおいて、非相溶性樹脂の添加量の増大にともなって、隠蔽性は高くなるが、得られるフィルムの表面の光沢性が低下しやすく、表面層のデラミネーションが生じやすくなる方向にあるが、本発明の範囲とすることで、上記欠点のない白色不透明ポリプロピレンフィルムとなることを骨子としたものである。

本発明の粒子の平均粒子径が本発明の範囲未満では、粗大な二次凝集粒子が生成しやすくなり、フィルムの表面欠点が生じやすくなるので好ましくない。またこの範囲を越える場合はフィルムの表面光沢が低下しやすくなるので好ましくない。また粒子の含有量が本発明の範囲未満ではフィルム面内の光学濃度差を小さくする降下が発揮しにくくなるので好ましくない。またこの範囲を越える場合はフィルムの表面硬度が低下しやすくなるので好ましくない。

本発明の粒子とは無機粒子、あるいは熱硬化性の有機粒子である。例えば、天然シリカ、合成シリカ、サイロイド、ゼオライト、酸化チタン、ハイドロタルサイト、架橋シリコン、架橋スチレン、ベンゾグアナミン粒子などが挙げられる。特に合成シリカ、架橋シリコンが好ましい。その形状は球状を示し、L/Dが1.5以下が好ましい。

本発明のフィルムは、フィルム厚み30 μmにおける光学濃度が0.4以上、好ましくは、0.5以上、また光沢度は50%以上、好ましくは60%以上である。これらについて、この範囲未満では、例えば包装フィルムとして、包装する内容物を隠蔽することが十分でなく、また印刷などの仕上がり性（光沢性、色調）が不十分であったりして、本発明の目的に適合しない。

白色不透明化フィルムの隠蔽性（例えば、食品などを包装した場合、包装内容物と密着した場合でも内容物が判別しにくいなど）は、一般的に、フィルムの光学濃度が0.5以上であれば十分である。このことから本発明のフィルム厚みは20 μm以上に適用されるのが好ましい。特に好ましいのは25~100 μmである。

また、本発明フィルムの光学濃度差は0.15以下である必要がある。0.15を越えると印刷などの仕上がり性、すなわち色調のむらが生じやすくなるので好ましくない。

本発明の白色不透明化ポリオレフィンフィルムの製造方法について述べる。

結晶性PPと非相溶性樹脂（例えばPMP）と粒子（例えば合成シリカ）を二軸押出機等の押出機に供給し、260~320°Cの温度で溶融し、十分に混練した後、280°C以上、好ましくは290~320°Cの温度で、成形口金を用いて、シート状に成形し、40~110°C、好ましくは50~90°Cの温度のドラムに巻き付けて、押出されたシートが60~120°Cといった高い温度範囲に保持されるようにして冷却成形する。特に結晶性PPに結晶核剤、例えばキナ

クリドンが含まれる場合は、本発明を効果的に実施するには、290°C以上の温度で押出して、シート状に成形し、70°C未満の温度のドラムに巻き付け冷却固化するとともに、溶融シートを40°C以下の温度の空気をスリット状ノズルから吹き付けるか、あるいは小径の冷却ロールで押さえ付けて、ドラム面に密着し、冷却固化することが、フィルムの光沢度を高め、光学濃度差を小さくするので好ましい。次いで、成形した該シートを120~140°Cの温度に加熱し、周速度の異なるロール間で長手方向に4~6倍に延伸し、ただちに室温に冷却する。次いでステンエターに導いて140~170°Cの温度で幅方向に6~10倍に延伸し、次いで幅方向に12%以下の弛緩を与えて、150~170°Cの温度で熱固定して巻取る。幅方向の延伸に際してのフィルムの予熱温度は延伸温度~延伸温度+15°Cの温度範囲とするのがフィルム表面のデラミネーションを改良するので好ましい。

本発明のフィルムの延伸フィルムは、逐次二軸延伸法が好ましく、同時二軸延伸法は隠蔽性が発現しにくいので好ましくない。

本発明のフィルムは、目的に応じて、帯電防止剤、耐候剤、防曇剤などの添加剤を添加、またはコーティングしても良い。また、接着性を改良するための目的で空気雰囲気中、不活性ガス雰囲気中等でコロナ放電処理などの公知の処理を施しても良い。

本発明のフィルムは、目的に応じて、エンボス加工、印刷、押出ラミネーション加工、他の樹脂フィルム、紙、布などと張り合わせ加工を行ない、用いることができる。

本発明の白色不透明化フィルムは、特に、隠蔽性に優れ、光学濃度差が少ないため印刷の白色下塗り層が省略でき、印刷仕上がりが良く、菓子、スナック類の包装及び装飾用として好適であり、また各種印刷用紙、粘着ベース用としても良好な特性を有している。

[発明の効果]

本発明は、結晶性PPに特定の非相溶性樹脂と微粒子を併用混合し、特定の逐次二軸延伸をすることにより、白色不透明化ポリオレフィンフィルムとしたものである。ポリオレフィンと非相溶性樹脂からなる混合物を延伸して生成されるポイドは、大きさが不均一となりやすいが、そこに球状の微粒子を添加することで微細なポイドが生成し、フィルムの光学濃度が高く、かつフィルム面内の光学濃度差が改良される効果を発揮する。これは微粒子がポイド生成の核剤的作用を果たすもの思われる。

[特性の評価方法]

つぎに本発明に関する特性の評価方法を示す。

(1) 光学濃度(OD) 及び光学濃度差

マクベス社製濃度計504を用いて測定した。入射光量をI₀、透過光量Iとすると

$$OD = -\log_{10} (I/I_0)$$

で定義される。この値をフィルム厚み30 μmに換算した

値を記す。

20cm×20cmの大きさのフィルムの面内で25ポイントを測定し、その値の最大値と最小値の差を光学濃度差として示す。

(2) 光沢度

JIS-Z874 (60°、-60°)に準ずる。

(3) フィルム厚み

ダイヤルゲージ式厚み計 (JIS-B-7509、測定子5mmφ平型) を用いて測定した。

(4) 融解温度 (T_m)、及び溶融結晶化温度 (T_{mc})

示差走査熱量計 (DSC-2型、パーキンエルマー社製) を用い、サンプル5mgを室温より、20°C/分の昇温速度で昇温していった際の結晶の溶解に伴う融解吸熱ピーク温度を融解温度 (T_m) とする。ついで、280°Cの融解保持温度まで昇温し、5分間保持した後に20°C/分の冷却速度にて、冷却していった時に、結晶化に伴う潜熱のピーク温度を溶融結晶化温度 (T_{mc}) とした。

(5) フィルム表面のデラミネーション

フィルム表面に幅18mmのセロハンテープ (ニチバン(株)製、N0405) を長さ50mmを貼りつけて、手剥離(速度; 約200mm/sec) し、フィルム表面の表層部分の劈開の有無で判定した。

(6) M_w/M_n

ゲル浸透クロマトグラフによって、重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) を求め、その比を M_w/M_n とする。

条件は以下の通り。

装置: GPC-150C (WATERS)

カラム: shodex KF-80M (昭和電工)

溶媒: 0.1% アイオノール添加、135°C

試料濃度: 0.2 (wt/vol) %

流速: 1ml/min

分子量校正: 単分散ポリスチレン

(7) 粒子の平均粒子径

溶媒中 (例えば、エタノール等) に試料を分散させ、遠心沈降粒度分布測定装置 (堀場製作所製CAPA500) をもちいて体積平均径を算出し、平均粒径とした。

(8) 粒子の含有量

熱可塑性樹脂は溶解し、粒子は溶解させない溶媒を選択し、熱可塑性樹脂を溶解し、粒子を遠心分離し、粒子の重量を測定し、その重量比 (重量%) を示した。

[実施例]

以下では実施例及び比較例を用いて本発明を詳細に説明する。

実施例1～3、比較例1～2

結晶性PP (極限粘度: 1.9dL/g、MI: 2.0g/10分) 樹脂にPMPペレット ($M_w/M_n: 4.0$ 、 $T_m: 240^\circ\text{C}$ 、 $T_{mc}: 218^\circ\text{C}$) 9.0重量%と平均粒子径0.4 μmの真球状の合成シリカを表1の量を添加し二軸押出機に供給し、280°Cの温度であら

かじめ溶融混合し、ペレット状にした。該ペレットを押出機に供給し、300°Cの温度で溶融し、T型口金でシート状に成形し、90°Cの温度のドラムに巻き付けてシート状に冷却固化した。このとき溶融シートに25°Cの温度の圧空をスリット状ノズルより吹き付けるようにして成型し、シートの冷却状態を均一になるようにした。該シートを120°Cの温度に予熱した後、130°Cの温度で速度の異なるロール間で長手方向に5.0倍延伸し、ただちに室温に冷却した。次に該延伸フィルムをテンダーに導き、17

10 0°Cの温度に予熱し、引きつづき160°Cの温度で幅方向に9.0倍延伸し、次いで幅方向に8%の弛緩を与えつつ160°Cの温度で熱処理を施した後、冷却し巻取った。フィルム厚みは30 μmになるように押出量を調節した。フィルム特性は表1のとおりであった。本発明の範囲のフィルムは隠蔽性が良好で、かつ表面光沢性の優れたものであった。

比較例3

実施例1の結晶性PP樹脂にPMP樹脂 ($M_w/M_n: 6.5$ 、 $T_m: 25^\circ\text{C}$ 、 $T_{mc}: 195^\circ\text{C}$) 10重量%の混合物を用い、実施例1と同様にして逐次二軸延伸フィルムを得た。フィルムの特性は表1のとおりであった。該フィルムは隠蔽性の不足したものであった。

実施例4～5

PP樹脂として γ -キナクリドンを0.0006重量%含有した結晶性PP樹脂 (極限粘度: 1.8dL/g、MI: 3.0g/10分) に平均粒子径0.4 μmの真球状の合成シリカを1.0重量%とPMPペレット ($M_w/M_n: 4.0$ 、 $T_m: 240^\circ\text{C}$ 、 $T_{mc}: 218^\circ\text{C}$) を表1の量添加した樹脂の混合物を二軸押出機に供給し、280°Cの温度で溶融混合し、ペレット化した。該ペレットを押出機に供給し、310°Cの温度で溶融し、T型口金でシート状に成形し、60°Cの温度のドラムに巻き付けて冷却固化した。このとき溶融シートに表面温度が60°Cの金属小径ロール (径: 100 φ、シリコン表面処理ロール) を押し付け、ドラム面に密着させ、均一な冷却となした。該シートを実施例1と同様に延伸熱処理して、逐次二次延伸フィルムを得た。本フィルムの特性は表1のとおりであった。

比較例4～5

実施例4に用いた結晶性PP樹脂に、実施例4と同じPMPEレットと合成シリカを表1に示した量添加した混合物をペレット化し、該ペレットを押出機に供給し270°Cの温度で溶融し、T型口金でシート状に成形し、40°Cの温度のドラムに巻き付けて冷却固化した。該シートを実施例1と同様にして逐次二軸延伸フィルムを得た。そのフィルムの特性は表1のとおりであった。

実施例6

γ -キナクリドンを0.0006重量%含有した結晶性PP樹脂 (極限粘度: 1.6dL/g、MI: 6.0g/10分) に、130°Cの温度の熱風で5時間乾燥したポリブチレンテレフタレート (融解温度: 218°C、溶融結晶化温度: 187°C) 10重量%と

平均粒子径 $1.0\mu\text{m}$ の架橋シリコン粒子1.0重量%の混合物を二軸押出機に供給し、 280°C の温度で溶融し、ペレット状に成形した。該ペレットを 130°C の温度の熱風で5時間乾燥し、押出機に供給し、 300°C の温度で溶融し、T型口金でシート状に成形し、 65°C の温度のドラム*

*に巻き付けて冷却固化した。このとき溶融シートに 25°C の温度の圧空をスリット状ノズルより吹き付け、溶融シートを冷却ドラム面に押し付け、冷却した。該シートを実施例1と同様にして、逐次二軸延伸フィルムを得た。フィルムの特性は表1のとおりであった。

表 1

非相溶性樹脂 種類	添加量 [重量%]	粒子の添加量 [重量%]		光学濃度 (OD) (-)	光沢度 [%] (-)	光学濃度差 (-)	デラミネーション (セロハク) (-)
		9.0	0.5				
実施例1 P M P	9.0	0.5	0.45	7.5	0.08	なし	
実施例2 P M P	9.0	1.0	0.48	7.1	0.04	なし	
実施例3 P M P	9.0	2.0	0.51	6.1	0.04	なし	
比較例1 P M P	9.0	-	0.28	7.7	0.12	なし	
比較例2 P M P	9.0	5.0	0.45	3.5	0.08	あり	
比較例3 P M P	10.0	-	0.10	6.5	0.04	なし	
実施例4 P M P	5.0	1.0	0.44	8.5	0.04	なし	
実施例5 P M P	10.0	1.0	0.65	7.5	0.02	なし	
比較例4 P M P	5.0	-	0.23	6.5	0.12	なし	
比較例5 P M P	16.0	1.0	0.76	3.2	0.06	あり	
実施例6 P B T	10.0	1.0	0.45	6.0	0.06	なし	

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭63-199742 (JP, A)
特開 平2-311539 (JP, A)
特公 昭55-41900 (JP, B2)
特公 昭49-34746 (JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, DB名)
C08J 9/00 - 9/42